

Національна Академія Наук України
Інститут органічної хімії

На правах рукопису
УДК 547.341 + 547.245

С І М У Р О В А
Н А Т А Л І Я В Я Ч Е С Л А В І В Н А

РЕАКЦІЇ ПОХІДНИХ ТРИВАЛЕНТНОГО ФОСФОРУ
З α , β - НЕНАСИЧЕНИМИ КАРБОНІЛЬНИМИ СПОЛУКАМИ

02.00.08 - Хімія елементоорганічних сполук

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ - 1995



Дисеру

Робота виконана в Інституті органічної хімії

Національної Академії Наук України

Наукові керівники: доктор хімічних наук А. Д. Синиця
кандидат хімічних наук Д. М. Маленко

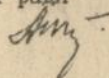
Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Я. Г. Бальон (Інститут ендокринології
та обміну речовин ім. В. П. Комісаренка,
м. Київ)
кандидат хімічних наук О. В. Соловйов
(Інститут органічної хімії НАН України,
м. Київ)

Провідна організація: Інститут біоорганічної хімії та
нафтохімії НАН України, м. Київ

Захист дисертації відбудеться 24 лютого 1995 р.
о ___ на засіданні Спеціалізованої вченої ради Д 016.05.01
при Інституті органічної хімії НАН України (253660, Київ-94,
вул. Мурманська, 5).

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці
Інституту органічної хімії НАН України.

Автореферат розісланий "21" січня 1995 р.

Вчений секретар Спеціалізованої вченої ради
доктор хімічних наук, професор  А. Я. Ільченко

Ав - 31.739

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність і ступінь дослідженості тематики. α, β - Ненасичені карбонільні сполуки - поліфункціональні реакційно-здатні речовини, різноманітність хімічних властивостей яких становить значний інтерес як з теоретичної, так і з практичної точок зору.

До початку наших досліджень були відомі роботи, які відносились, головним чином, до реакцій нуклеофільних похідних тривалентного фосфору з α, β - ненасиченими карбонільними сполуками, в яких ненасичена компонента виступає 1,4- диполем, а взаємодія протікає за типом реакція [4+1] циклопрیدнання. В той же час, практично не вивчені реакції галогенідів фосфору з α, β - ненасиченими карбонільними сполуками в присутності основ. У літературі є лише окремі повідомлення і про взаємодії похідних тривалентного фосфору з галогенвмісними α, β - ненасиченими карбонільними сполуками.

У зв'язку з цим, вивчення вказаних перетворень, встановлення основних факторів, що визначають їх протікання, розроблення нових методів синтезу різноманітних типів похідних тривалентного фосфору лінійної та циклічної будови є актуальним і перспективним напрямком як в хімії фосфору, так і α, β - ненасичених карбонільних сполук.

Мета цієї роботи полягала в систематичному вивченні реакцій алкіліденових та галогеналкіліденових похідних карбонільних і β - дикарбонільних сполук з похідними тривалентного фосфору. Основними завданнями дослідження були:

- встановлення можливостей фосфорилування алкіліденових похід-

них карбонільних сполук хлоридами тривалентного фосфору в присутності основ:

- встановлення та вивчення основних факторів, що визначають закономірності протікання реакцій галогеналкіліденових похідних карбонільних сполук з похідними кислот тривалентного фосфору;
- розроблення методів синтезу різноманітних типів фосфорорганічних сполук, що містять ненасичені угруповання, зокрема, маловивчених бутадієнілових ефірів кислот фосфору, фосфорильованих і фосфоровмісних гетероциклів.

Теоретична і практична цінність роботи. Її наукова новизна. Вперше вивчено взаємодії алкіліденових похідних карбонільних сполук з хлоридами тривалентного фосфору в присутності азотистих основ.

Показано, що реакції алкіліденових похідних карбонільних сполук з похідними тривалентного фосфору є зручним методом синтезу малодосліджених бутадієнілових ефірів кислот три- та п'ятивалентного фосфору.

Встановлено можливість фосфорильовання і силілювання похідних β - дикарбонільних сполук, що не містять атомів водню у метиленовій ланці, за рахунок депротонування метильної групи ацетильного фрагмента. Розроблено методи введення різних функціональних замісників у метильну групу ацетильного фрагмента β - дикарбонільних сполук. На прикладі триметилсилільного похідного дихлорацетилацетону знайдено новий напрямок реакцій α - галогенкарбонільних сполук з ефірами кислот тривалентного фосфору, що приводить до фосфорильованих оксиранів.

Встановлено вплив природи ненасиченої карбонільної спо-

луки, нуклеофільності атома фосфору та основності реакційного середовища на напрямок взаємодії галогеналкїліденових похідних карбонільних сполук з ефірами кислот тривалентного фосфору. Знайдені закономірності дозволили розробити принципово новий метод синтезу фосфорильованих фуранів з функціональними угрупованнями в циклі, а також змоделювати системи для цілеспрямованого одержання бутадїєнілфосфітів, бутадїєнілфосфонатів або вінілфосфонатів.

Рівень реалізації, впровадження наукових розробок. Розроблено методи синтезу напівпродуктів для одержання на їх основі різноманїтних фосфорильованих гетероциклїчних сполук з потенційнов біологічнов активніств. При виконанні роботи одержані нові дані щодо закономірностей реагування похідних тривалентного фосфору з алкїліденкарбонільними сполуками. Розроблені при цьому нові методи синтезу кількох типів фосфорильованих гетероциклів, ненасичених ефірів кислот фосфору можуть бути використані у препаративній органічній хїмії та включені до курсу кандидатського екзамену з хїмії фосфору.

Апробація роботи. Основні результати дисертаційної роботи доповідались на конференціях молодих вчених ІОХ НАН України (Київ, 1990, 1991 р.), Молодїжному колоквиумі ім. А. С. Арбузова з хїмії фосфорорганїчних сполук (С. - Петербург, 1990, 1992 р.), XVI Українській конференції з органічної хїмії (Тернопіль, 1992 р.), IX Міжнародному симпозиумі з хїмії фосфору (С. - Петербург, 1993 р.).

Публікації. Основні результати дисертації викладені у 7 статтях і тезах в доповідей.

Структура та обсяг роботи. Дисертація викладена на сторінках машинописного тексту, містить 4 таблиці, 14 малюнків, бібліографію з 118 найменувань. Робота складається з вступу, трьох розділів, загальних висновків та списку цитованої літератури. Перший розділ містить аналіз літературних даних стосовно реакції α, β - ненасичених карбонільних сполук з похідними тривалентного фосфору. У двох наступних розділах викладена експериментальна робота автора. Другий розділ присвячений обговоренню взаємодій хлорангідридів кислот тривалентного фосфору з алкіліденовими похідними карбонільних сполук. У третьому розділі наведені результати вивчення реакцій ефірів кислот тривалентного фосфору з галогеналкіліденовими похідними карбонільних сполук.

Конкретний особистий вклад дисертанта в розробку наукових результатів. Експериментальна робота, обговорення і узагальнення результатів, а також основні висновки зроблені безпосередньо дисертантом.

Методологія, методи дослідження. Дисертаційна робота виконана з використанням основних синтетичних і сучасних фізико-хімічних методів органічної хімії: ІЧ, ЯМР ^1H , ^{31}P , ^{13}C спектроскопії, мас-спектрометрії.

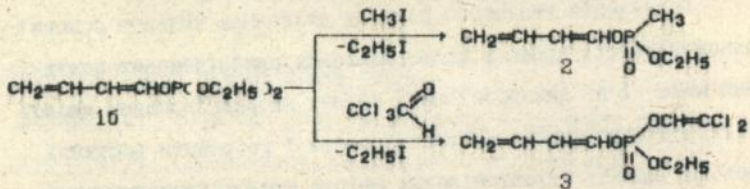
ЗМІСТ РОБОТИ

Взаємодія хлоридів тривалентного фосфору з алкіліденовими похідними карбонільних сполук в присутності азотистих основ.

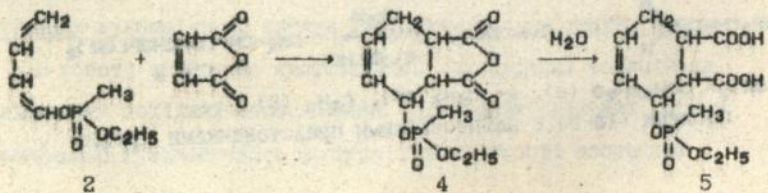
В роботі здійснено систематичне дослідження реакцій алкіліденових похідних карбонільних і β -дикарбонільних сполук з хлоридами тривалентного фосфору у присутності азотистих

гічного ряду бутадієнілфосфітів. Вони являють собою рідини, що перегоняються у вакуумі та повільно полімеризуються при зберіганні. В спектрах ЯМР³¹P одержаних бутадієнілових ефірів сигнали ядер фосфору лежать в області 127-133 м. ч., типовий для ненасичених похідних фосфористої кислоти. Аналіз спектрів ЯМР ¹H та ³¹P свідчить про утворення в результаті реакції суміші Z- і E-ізомерів.

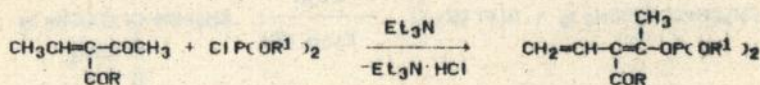
Хімічні властивості бутадієнілфосфітів обумовлені наявністю в їх молекулах системи спряжених подвійних зв'язків та атома тривалентного фосфору.



Дієн (2) вступає в реакцію Дільса-Альдера з активними дієнофілами: ефірами малеїнової, ацетилендикарбонової кислот, малеїновим ангідридом, *m*-фенілмалеїнімідом. Взаємодія з малеїновим ангідридом здійснюється в розчині бензолу при кімнатній температурі з практично кількісним виходом. При використанні менш активних дієнофілів, реакція потребує нагрівання і супроводжується значною полімеризацією вихідного дієну.



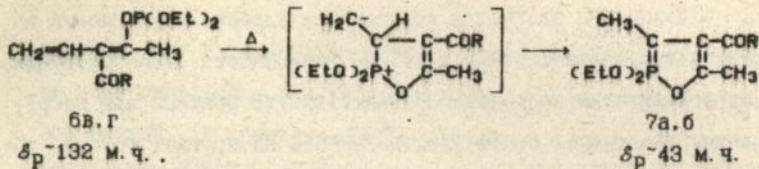
Реакційна здатність ненасичених карбонільних сполук в значній мірі залежить від їх СН- кислотності. Якщо продукти фосфорилування кротонового альдегіду утворюються при нагріванні реакційної суміші при 90 - 95°C на протязі 16 год. то ефіри кротонової кислоти, що містять менш електрооакцепторну складноєфірну групу, не реагують з хлорфосфітами навіть при тривалому кип'ятінні в надлишку триетиламіну. У випадку етиліденових похідних ацетилацетону, ацетооцтового ефіру реакція здійснюється при 0°C в розчині діетилового ефіру.



R=CH₃, (R¹O)₂=OCH₂CH₂O (а); R=OC₂H₅, (R¹O)₂=OCH₂CH₂O (б);

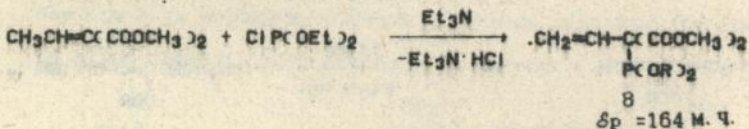
R=CH₃, R¹=C₂H₅ (в); R=OC₂H₅, R¹=C₂H₅ (г).

На стійкість бутадієнілфосфітів (б) істотно впливає оточення атома фосфору. Сполуки (ба,б), в яких атом фосфору включений до діоксафосфоланового циклу, є рідинами, що перегоняються у вакуумі та повільно полімеризуються при зберіганні. Збільшення нуклеофільності атома фосфору приводить до зниження стійкості бутадієнілфосфітів (бв,г). При перегонці в вакуумі вони зазнають циклізації з утворенням ілідів (7). Це відбувається в результаті атаки атомом фосфору β-вуглецевого атома бутадієнового ланцюга. Утворений при цьому циклічний біполярний іон стабілізується за рахунок переносу протона. Будову одержаних ілідів (7) підтверджено як спектральними даними, так і деякими хімічними перетвореннями.



R=CH₃ (а), R=OC₂H₅ (б).

Встановлено, що етиліденмалоновий ефір, на відміну від алкіліденових похідних ацетилацетону і ацетооцтового ефіру, реагує з хлорфосфітами за участю іншого реакційного центру - α- вуглецевого атома з утворенням фосфоніта (8).

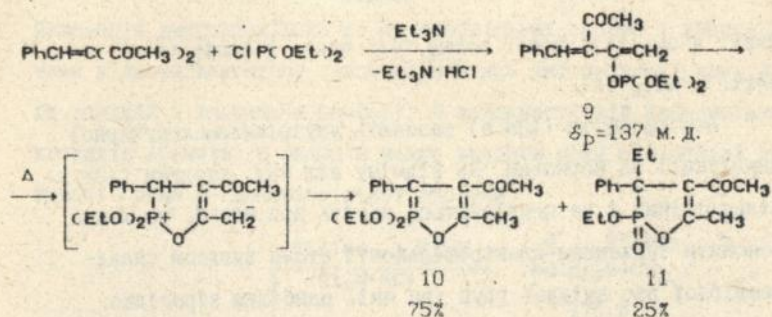


Фосфорильвання β- дикарбонільних сполук та їх етиліденових похідних багато в чому подібні. З літератури відомо, що ацетилацетон і ацетооцтовий ефір в аналогічних умовах утворюють продукти O- фосфорильвання, а малоновий ефір реагує по атому вуглецю.

В наведених вище реакціях взаємодія хлорфосфітів з α,β- ненасиченими карбонільними сполуками в присутності триетиламіну супроводжується відщепленням атомів водню етиліденової групи. У випадку, коли депротонування γ- вуглецевого атома неможливе, спостерігається енолізація за рахунок атомів водню алкільної групи ацильного фрагмента.

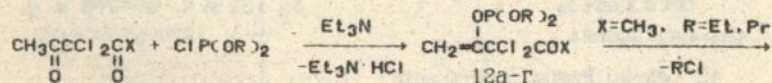
При фосфорильванні діалкілхлорфосфітами бензальацетилацетону в присутності триетиламіну утворюється 2-бутадієнілфосфіти (9), які в процесі вакуумної перегонки зазнають циклізації за рахунок атаки атомом фосфору атома вуглецю бензіліденової групи і міграції протона в утвореному біполярно-

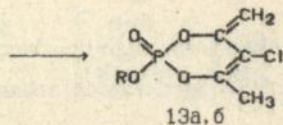
му іоні. В циклічних ілідах (10) протікає часткова міграція радикала алкоксильної групи до ілідного атома вуглецю.



Достатньо легка енолізація ацильної групи у α, β - ненасичених карбонільних сполуках спонукала нас дослідити реакції хлоридів Р(III) з похідними β - дикарбонільних сполук, що не містять атомів водню в метиленовій ланці. Особливий інтерес викликала можливість розробити методи функціоналізації β - дикарбонільних сполук не традиційно - з використанням рухливості метиленових протонів, а за рахунок енолізації ацетильних груп.

При фосфорильванні дихлорацетилацетону, ефіру, аміду дихлорацетооцтової кислоти хлоридами тривалентного фосфору в присутності азотистих основ спостерігається утворення вінілфосфітів (12в, г).



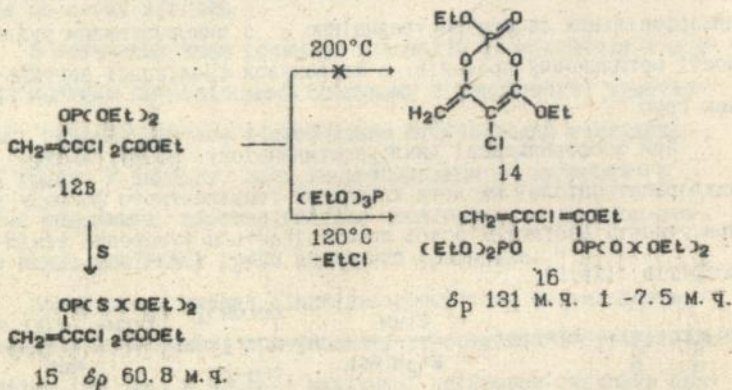


R=Et, X=CH₃ (а), R=Pr, X=CH₃ (б), R=Et, X=COOEt (в),

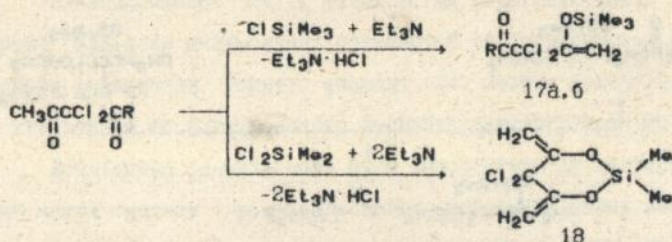
R=Et, X=NEt₂ (г).

Вінілфосфіти (12а,б) зазнають внутрішньомолекулярної циклізації за Перковим. На відміну від них, сполуки (12в,г) більш стійкі і не циклізуються навіть при 200°C, що можна пояснити зниженням електрофільності атома вуглецю складноэфірної або амідної груп (на які, найбільш вірогідно, спрямована атака атомом фосфору) порівняно з кетогрупою вінілфосфітів (12а,б).

Одержані вінілфосфіти (12) містять декілька реакційних центрів і можуть бути використані як вихідні речовини у різноманітних хімічних перетвореннях.

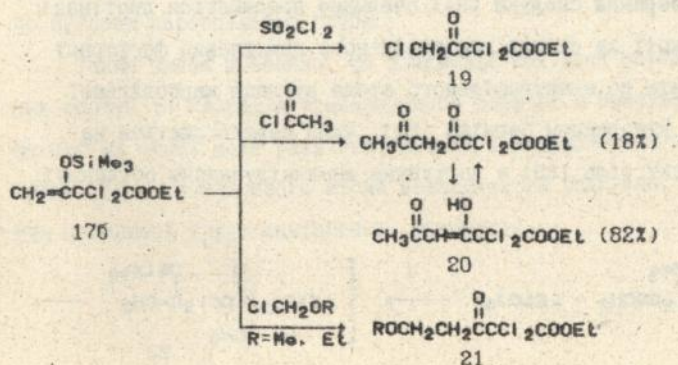


Однак, у багатьох випадках для функціоналізації β -дикарбонільних сполук більш зручними є їх силільні похідні. Взаємодія дихлорпохідних β -дикарбонільних сполук з хлорсиланами підпорядковується закономірностям, які виявлені нами для їх реакцій з хлоридами фосфору. В залежності від використаних хлоридів кремнію, в реакцію можна вводити одну або обидві ацетильні групи β -дикарбонільної сполуки.

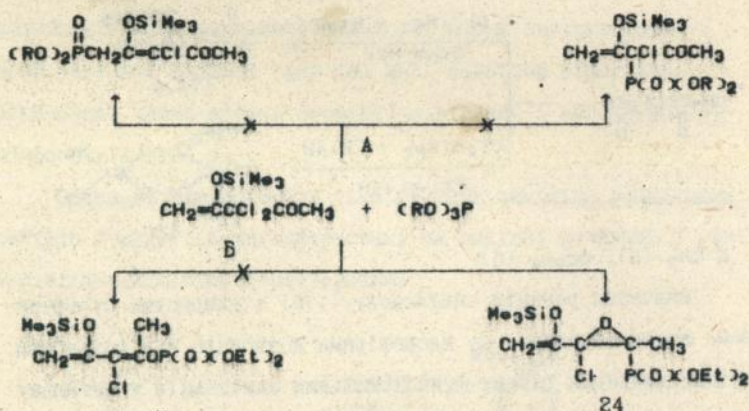


R=CH₃ (а), OC₂H₅ (б).

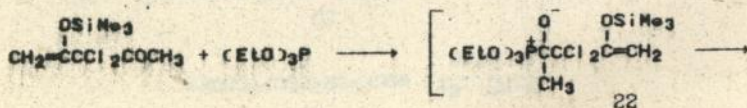
Вивчення реакцій силіленолу (17б) з хлористим сульфуром, ацетилхлоридом, α -хлорефірами дозволило нам розробити методи введення різних функціональних замісників у метильну групу ацильного фрагмента β -дикарбонільної сполуки.

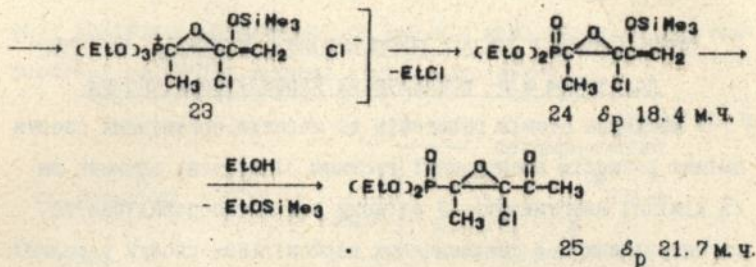


Синтезовані силіленоли можна розглядати з одного боку як алілгалогеніди, фосфорильвання яких триалкілфосфітами могло привести до продуктів із зв'язком фосфор - вуглець (шлях А), а з іншого боку - як α - хлоркарбонільні сполуки, що фосфорильються за Арбузовим або Перковим (шляхи А та Б). В дійсності ні одна з цих схем не реалізується, і, як свідчать спектральні дані, утворюється фосфонат з оксирановим циклом (24).



Утворення сполуки (24) очевидно пояснюється протіканням реакції за схемою нуклеофільного приєднання фосфорної компоненти до електрофільного атома вуглецю карбонільної групи з утворенням бетаїна (22), який перетворюється на фосфонієву сіль (23) з наступним дезалкілюванням останньої.





Епоксифосфонат (24) є рідиною, що перегоняється у вакуумі. Під дією еквімольних кількостей протонодонорних реагентів (наприклад, спирту) епоксид (24) зазнає десилілювання з утворенням фосфорильованого оксирану з кетогрупою (25).

Досліджена реакція може бути використана як препаративний метод синтезу фосфорильованих оксиранів, серед яких відомі речовини з практично корисними властивостями (наприклад, антибіотик фосфоміцин). Крім цього, така реакція має і теоретичне значення, тому що утворення фосфорильованого епоксиду при взаємодії триалкілфосфіту з α -галогенкетонем може бути підтвердженням одного з найбільш вірогідних механізмів реакції Перкова, що передбачає первісну атаку атома фосфору по вуглець карбонільної групи.

Таким чином показано, що взаємодія похідних карбонільних сполук та хлоридів тривалентного фосфору в присутності азотистих основ може реалізуватись як з відщепленням атомів водню від γ -вуглецевого атома ненасиченого радикала, так і від метильної групи ацетильного фрагмента.

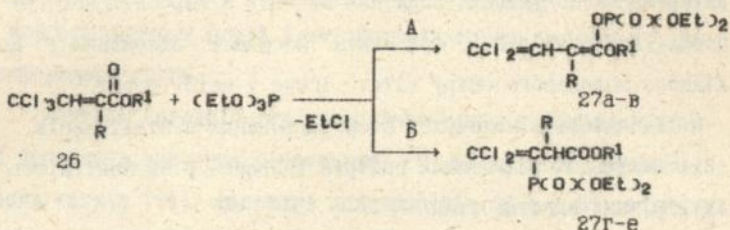
Реакції ефірів кислот тривалентного фосфору з галоген-
похідними α, β - ненасичених карбонільних сполук

Введення атомів галогенів до молекул органічних сполук змінює розподіл електронної густини і суттєво впливає на їх хімічні властивості. У зв'язку з тим, що поведінка галогенпохідних α, β - ненасичених карбонільних сполук у реакціях з похідними тривалентного фосфору практично не досліджувалась, іншим напрямком нашої роботи було вивчення взаємодій галогеналкіліденових похідних карбонільних сполук з нуклеофільними похідними тривалентного фосфору.

З метов реалізації поставленої проблеми був синтезований ряд 2- R -4,4,4-трихлорбутеноатів, які можна розглядати як вінілоги відповідних трихлорацетатів, що, як відомо, реагують з триалкілфосфітами з утворенням вінілфосфатів.

При вивченні реакцій трихлорбутеноатів (26) з триалкілфосфітами встановлена залежність напрямку процесу від природи замісника R біля подвійного зв'язку ненасиченої карбонільної сполуки. При $R = H, CH_3, Cl$ реалізується реакція Перкова (шлях А) з утворенням бутадієнілфосфонатів (27а-в). Введення сильних електроноакцепторних замісників до атома вуглецю етиленового зв'язку ($R = CN, P(O)(OEt)_2, COOMe$) змінює напрямок взаємодії. В цьому випадку реакція протікає з утворенням продуктів C -фосфорилування - вінілфосфонатів (27г-е) (шлях Б). Якщо взаємодія триетилфосфіту з трихлоретиліденовими похідними, що містять донорний або слабкий акцепторний замісники, здійснюється при нагріванні реакційної суміші до 50-100°C, то електроноакцепторні замісники

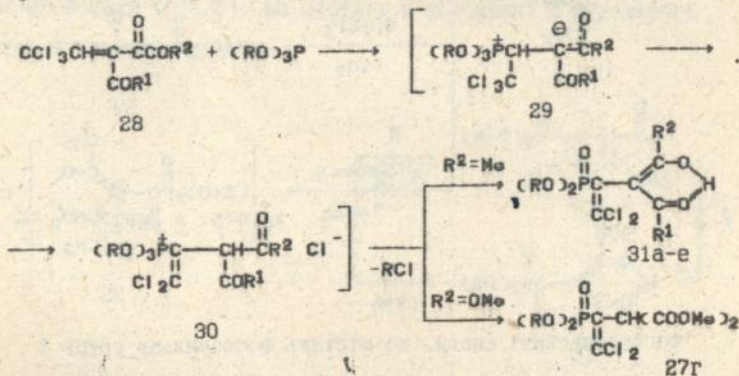
збільшують реакційну здатність трихлорбутеніатів. В цьому разі взаємодія розпочинається вже в м'яких умовах - при температурі 10-15°C у розчині діетилового ефіру.



$\text{R}^1=\text{Me}$, $\text{R}^2=\text{H}$ (а), $\text{R}^1=\text{Et}$, $\text{R}^2=\text{Me}$ (б), $\text{R}^1=\text{Et}$, $\text{R}^2=\text{Cl}$ (в).

$\text{R}^1=\text{Me}$, $\text{R}^2=\text{COOMe}$ (г), $\text{R}^1=\text{Et}$, $\text{R}^2=\text{P(O)(OEt)}_2$ (д), $\text{R}^1=\text{Et}$, $\text{R}^2=\text{CN}$ (е).

Для трихлоретиліденових похідних β -дикарбонільних сполук взаємодія з триалкілфосфітами протікає легко і з високим виходом приводить до відповідних фосфонатів. Найбільш вірогідною уявляється наступна схема перетворень:



$\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}^1=\text{Me}$, $\text{R}^2=\text{Me}$ (а), $\text{R}=\text{Et}$, $\text{R}^1=\text{Me}$, $\text{R}^2=\text{Me}$ (б).

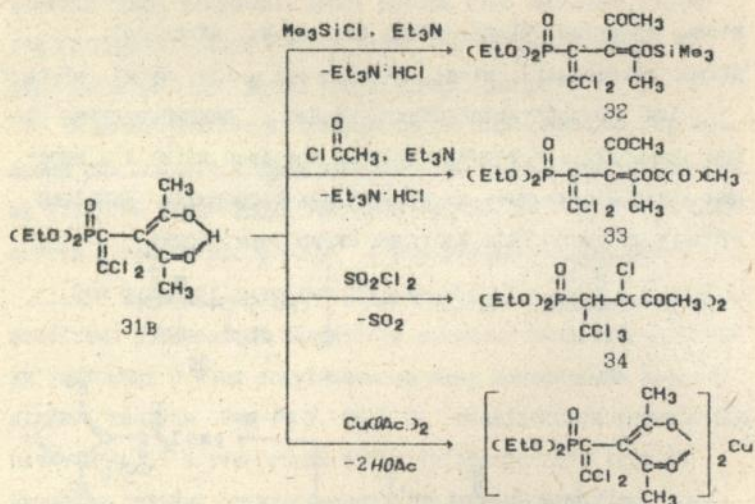
$\text{R}=\text{Pr}$, $\text{R}^1=\text{Me}$, $\text{R}^2=\text{Me}$ (в), $\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}^1=\text{OEt}$, $\text{R}^2=\text{Me}$ (г),

$\text{R}=\text{Et}$, $\text{R}^1=\text{OEt}$, $\text{R}^2=\text{Me}$ (д).

Фосфонати (31a-e), які синтезовані на основі трихлор-

етиліденових похідних ацетилацетону і ацетооцтового ефіру, існують у енольній формі. Гідроксильна група в них утворює внутрішньомолекулярний водневий зв'язок з карбонільною групою β -дикарбонільного фрагмента. Фосфонат, одержаний із похідного маленового ефіру (27г), існує у keto- формі.

Наявність в молекулах фосфорильованих пентадієнолів (31) декількох реакційних центрів визначає різноманітність їх хімічних властивостей.



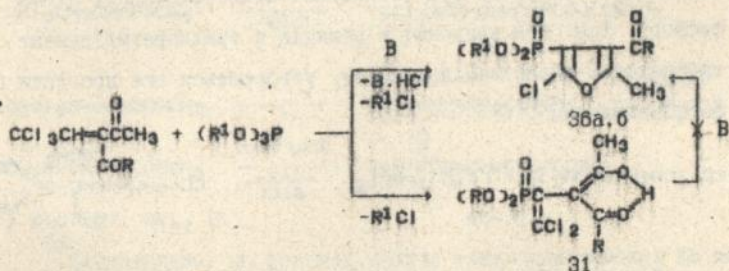
35

Фосфорильовані еноли, що містять фосфорильну групу і β -дикарбонільний фрагмент, є поліфункціональними лігандами. Методом ПМР була вивчена здатність цих сполук до комплексоутворення. Встановлено, що вони містять донорні центри, які вибірково діють щодо лантаноїдів та перехідних металів. При координації з традиційними лантаноїдними зсувлячими реаген-

тами комплексоутворення здійснюється по кисню фосфорильної групи. У водних розчинах з солями кобальту, нікелю та міді утворюються комплекси складу 1:1, 1:2 з координацією металу у клешнеподібному циклі і не спостігається координації на фосфорильну групу.

Методом потенціометричного титрування у водному розчині проведено вивчення рівноважної CH- кислотності синтезованих енолів (31). Одержані величини pK_a (6.4–6.8) свідчать, що досліджені сполуки є достатньо сильними CH- кислотами.

Введення в реакції трихлоретиліденових похідних β -дикарбонільних сполук з триалкілфосфітами азотистої основи дозволило встановити суттєвий вплив основності середовища на напрямок взаємодії. При проведенні вказаних реакцій в присутності триетиламіну як основні продукти одержані 3-фуранілфосфонати (36а,б), що містять в положенні 4 фуранового кільця ацильний залишок.

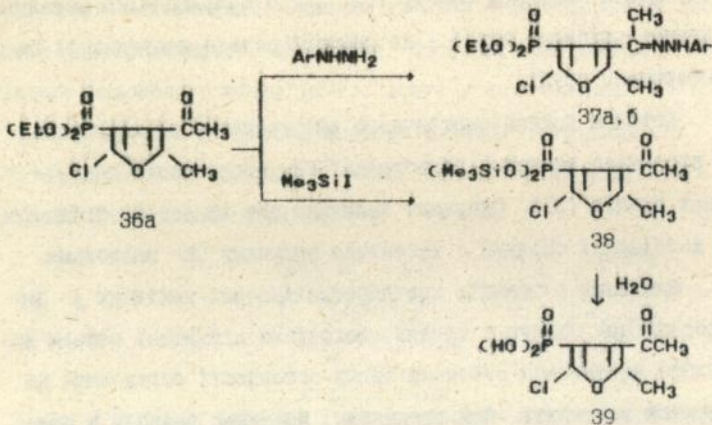


$\text{B} = \text{Et}_3\text{N}$, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$ (а), $\text{R} = \text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$, (б).

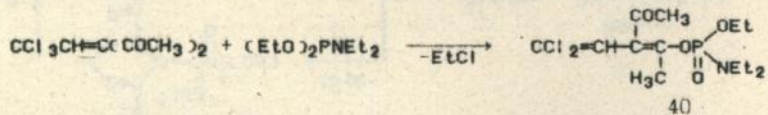
Вихід фуранілфосфонатів перевищує 60%, тому ця реакція можна розглядати як новий препаративний метод синтезу фосфорильованих фуранів.

Фурани (36) містять декілька реакційноздатних груп і

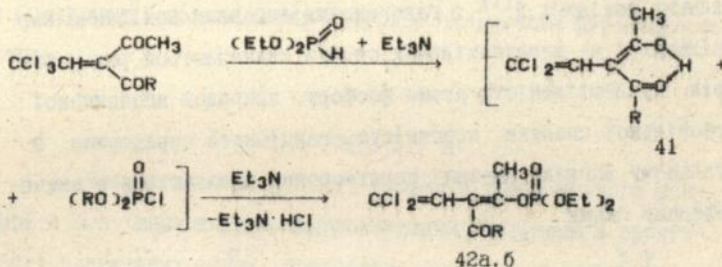
можуть бути зручними вихідними речовинами для синтезу на їх основі різноманітних похідних (37-39).



Як вже відзначалось, при взаємодії трихлоретиліденових похідних β -дикарбонільних сполук з триалкілфосфітами у всіх випадках утворюється продукти С-фосфорилування. Напрямок взаємодії змінюється при збільшенні нуклеофільності атома фосфору. Так, при введенні в реакцію з трихлоретиліденацетилацетоном діалкіламідофосфіту, утворюється вже продукти О-фосфорилування.

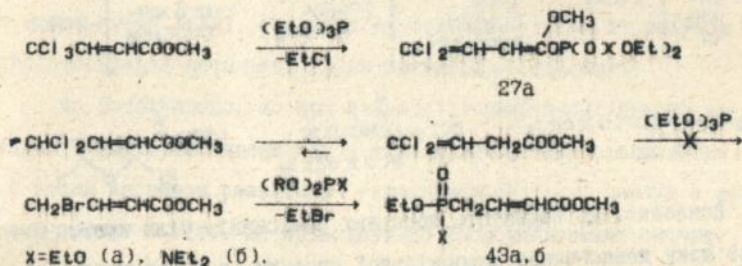


До аналогічного результату приводить і фосфорилування за Тоддом-Аттертоном трихлоретиліденових похідних ацетилацетону та ацетооцтового ефіру, при якому, вірогідно, на проміжній стадії утвориться енол (41) та хлорфосфат:



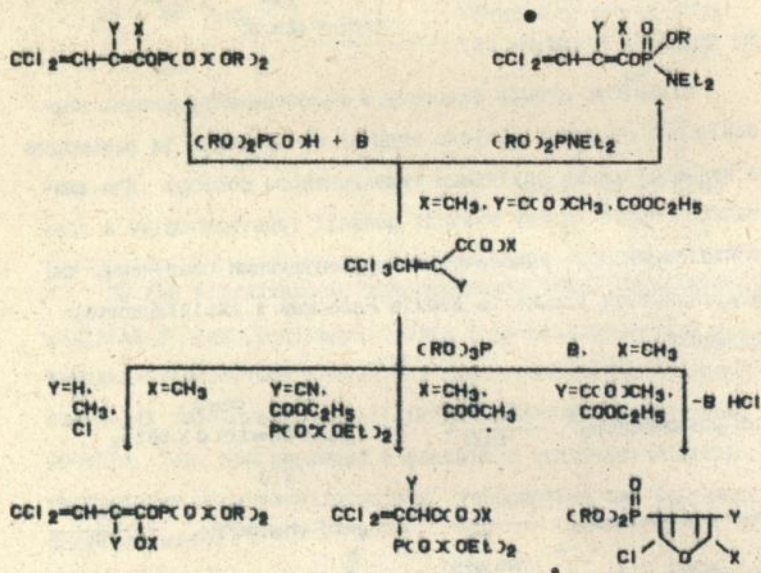
R = CH₃ (а), R = OC₂H₅ (б).

Кількість атомів галогену в галогеналкіліденових карбонільних сполуках суттєво впливає на напрямок їх взаємодій з нуклеофільними похідними тривалентного фосфору. Для визначення цього впливу вивчені реакції триетилфосфіту з галогенвмісними α, β -ненасиченими карбонільними сполуками, які відрізняються кількістю атомів галогену в алкіліденовому радикалі.



Встановлено, що реакції ефірів трихлоркротонової та монобромкротонової кислот протікають за Перковим і Арбузовим відповідно, а ефір дихлоркротонової кислоти виявився пасивним щодо триалкілфосфітів, що пояснюється існуванням прототропії у тріаді вуглецевих атомів з домінуючим вмістом дихлорвінільної форми.

Таким чином, закономірності протікання реакцій нуклеофільних похідних P^{III} з галогенетиліденовими похідними карбонільних і β -дикарбонільних сполук визначаються рядом факторів: нуклеофільністю атома фосфору, природою ненасиченої карбонільної сполуки, основності реакційного середовища. В загальному вигляді вказані перетворення вкладаються в нижчеприведену схему.



Показано, що наявність донорних замісників біля кратного зв'язку ненасиченої карбонільної сполуки, а також висока нуклеофільність атома фосфору сприяє утворенню продуктів O-фосфорилування. Введення електроноакцепторних замісників до кратного зв'язку карбонільної сполуки приводить до утворення продуктів з P-C зв'язком. Проведення реакцій трихлоретиліденових похідних β -дикарбонільних сполук з триалкілфосфітами

в присутності триетиламіну дозволяє одержувати фуранілфосфони.

В И С Н О В К И

1. Вперше вивчені реакції хлоридів тривалентного фосфору з α, β -ненасиченими карбонільними сполуками в присутності органічних основ. Розроблено загальні препаративні методи синтезу бутадієнілових ефірів кислот тривалентного фосфору.

2. Знайдено, що бутадієнілові ефіри метилфосфонові кислоти вступають в реакцію Дільса-Альдера з активованими дієнофілами і утворюють фосфорильовані гетероциклічні сполуки.

3. Показана можливість фосфорильовання і силілювання похідних β -дикарбонільних сполук, що не містять атомів водню в метиленовій ланці, по кисню карбонільної групи за рахунок депротонування метильної групи ацетильного фрагмента.

4. Встановлено, що при взаємодії триметилсилільного похідного дихлорацетилацетону з триалкілфосфітами реалізується новий напрямок реакцій α -галогенкарбонільних сполук з ефірами кислот P(III), що приводить до фосфорильованих оксидів.

5. Показано, що напрямок реакцій нуклеофільних похідних тривалентного фосфору та галогенвмісних α, β -ненасичених карбонільних сполук визначається такими факторами:

- нуклеофільність атома фосфору;
- природу замісників біля кратного зв'язку α, β -ненасиченої карбонільної сполуки, а також кількість атомів га-

логену в ній:

- основність реакційного середовища.

Виявлені закономірності дозволяють керувати процесом фосфорилування та моделювати системи для цілеспрямованого синтезу бутадієнілфосфатів, бутадієнілфосфонатів, вінілфосфонатів або фуранілфосфонатів.

6. Виявлена вибірковість комплексоутворення лантаноїдів та перехідних металів з фосфонатами, які отримані на основі трихлоретиліденових похідних β -дикарбонільних сполук. При взаємодії з катіонами підгрупи лантану комплексоутворення здійснюється по кисню фосфорильної групи, і лише після насичення спостерігається координація за участю атомів кисню карбоалкоксильної групи. Іони перехідних металів утворюють комплекси з координацією металу в хелатному циклі, координація на $P=O$ групу в цьому випадку не спостерігається.

7. Створений принципово новий метод синтезу функціональнорозаміщених фосфорильованих фуранів, що базується на взаємодії трихлоретиліденових похідних ацетилацетону та ацетооцтового ефіру з триалкілфосфітами у присутності основ.

Основні результати дисертації викладені в наступних роботах:

1. Маленко Д. М., Симурова Н. В., Сивица А. Д. // Журн. общ. химии. - 1988. - Т. 58, вып. 1. - С. 229-231.
2. Маленко Д. М., Симурова Н. В., Сивица А. Д. // Журн. общ. химии. - 1988. - Т. 58, вып. 8. - С. 1921-1923.
3. Маленко Д. М., Симурова Н. В., Рандина Л. В., Сивица А. Д. //

- Журн. общ. химии. - 1989. - Т. 59, вып. 8. - С. 1906-1907.
4. Маленко Д. М., Рандина Л. В., Симурова Н. В., Синица А. Д. // Журн. общ. химии. - 1989. - Т. 59, вып. 8. - С. 1909-1910.
5. Маленко Д. М., Репина Л. А., Симурова Н. В., Синица А. Д. // Журн. общ. химии. - 1992. - Т. 62, вып. 5. - С. 1179-1181.
6. Маленко Д. М., Симурова Н. В., Синица А. Д. // Журн. общ. химии. - 1992. - Т. 62, вып. 6. - С. 1426-1428.
7. Маленко Д. М., Симурова Н. В., Синица А. Д. // Журн. общ. химии. - 1993. - Т. 63, вып. 4. - С. 943-945.

А Н О Т А Ц І Я

Симурова Н. В. Реакции производных трехвалентного фосфора с α, β - непредельными карбонильными соединениями. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08. - Химия элементоорганических соединений. Институт органической химии НАН Украины. Киев, 1995.

Защищается 7 научных работ, в которых изучено взаимодействие производных трехвалентного фосфора с алкилиденowymi и галогеналкилиденowymi производными карбонильных соединений. Показано влияние природы ненасыщенного карбонильного соединения, нуклеофильности атома фосфора, основности реакционной среды на строение продуктов реакций.

Simurova N.V. Reactions of derivatives of trivalent phosphorus acids with α, β - unsaturated carbonyl compounds. The candidate dissertation on academic degree in chemistry, speciality 02.00.08. - Chemistry of elementorganic compounds. Institute of organic chemistry NAS of the Ukraine. Kyiv, 1995.

Seven scientific works are defended in which the interaction of trivalent phosphorus derivatives with alkylydene and halogeno-alkylydene derivatives of carbonyl compounds was studied. It has been shown the influence of nature of unsaturated carbonyl compounds, nucleophilicity of the phosphorus atom and basicity of medium on the structure of reaction products.

Ключові слова: фосфорильовані бутадієни, еноли, фурани, оксирани, синтез, властивості.

Підп. до друку 17.01.86.

формат 60x84/16, Папір офс. Офс.друк.

Ум.друк.арк. 0,9, Обл.-вид. арк. 1,0, Тираж 100 прим.

Зам.11.

Поліграфічна дільниця Інституту економіки НАН України.

252011 м.Київ, вул. Панаса Мирного, 26.

456395

AB 31.739